

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 201 778
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86105718.0

(61) Int. Cl. 4: C 07 C 125/073

(22) Anmeldetag: 25.04.86

C 07 C 127/19, C 08 F 20/36
A 61 K 6/08

(30) Priorität: 07.05.85 DE 3516257

(72) Erfinder: Reiners, Jürgen, Dr.
Carl-Rumpff-Straße 57
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.11.86 Patentblatt 86/47

(72) Erfinder: Winkel, Jens, Dr.
Hahnweg 6
D-5000 Köln 80(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: Klauke, Erich, Dr.
Eichendorffweg 8
D-5068 Odenthal(DE)

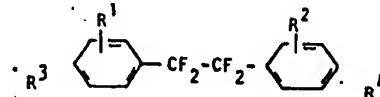
(71) Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Süling, Gerhard, Dr.
Carl-Leverkus-Straße 10
D-5068 Odenthal(DE)

(54) (Meth)-Acrylsäureester und ihre Verwendung..

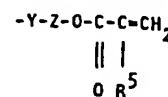
und

(57) Die neuen (Meth)-Acrylsäureester der Formel



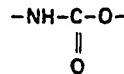
in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁ - bis C₄ - Alkylrest bedeuten und R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für die Gruppe

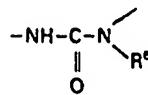


stehen, wobei

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



oder



EP 0 201 778 A1

- 1 -

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung Mn/ABC

10

(Meth)-Acrylsäureester und ihre Verwendung

15 Die Erfindung betrifft neue fluorhaltige Acrylsäure- und Methacrylsäureester, im folgenden (Meth)-Acrylsäureester genannt, und ihre Herstellung. Die neuen Verbindungen können als Monomere für die Anwendung im Dentalbereich eingesetzt werden.

20

Fluorhaltige Phenylcarbinol-acrylate wie 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-Phenyl-2-acryloyloxy-propan sind aus Org. Coat. Plast. Chem. 42, 204-207, (1980) bekannt. Ähnlich aufgebaute (Meth)acrylsäureester, wie 1,3-Bis-(2-(meth)acryloyloxy-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropyl-2)-5-perfluoralkylbenzol und ihre Verwendung auf dem Dentalgebiet werden in der US 4 356 296 beschrieben. Durch die Trifluormethylgruppen werden die Carbinole acidifiziert und die daraus hergestellten Carbinolester zeichnen sich durch eine verminderte Hydrolysenbeständigkeit aus. Dadurch ist ihre Verwendbarkeit als Dentalmonomere eingeschränkt.

25

30

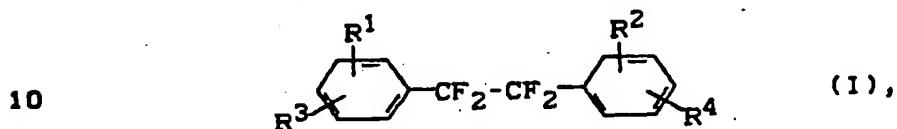
35

Weiterhin ist die Verwendung von 1,1,5-Trihydro-octa-fluoro-pentyl-methacrylat in Zahnfüllmassen in J. Dent. Res. 58, 1181 - 1186 (1979) beschrieben.

Le A 23 583-Ausland

Monomere dieses Typs liefern Dentalmaterialien mit
 5 niedrigem mechanischen Eigenschaftsniveau.

Es wurden neue (Meth)-Acrylsäureester der Formel

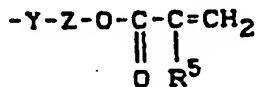


gefunden,
 in der

15 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis
 C₄-Alkylrest bedeuten und

20 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für einen der
 Reste



25 stehen, wobei

R^5 für Wasserstoff oder Methyl steht,

30 Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



wobei

35 R^6 für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,
 bedeutet,
 und

2 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist.

5 10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die Substituenten im allgemeinen folgende Bedeutung haben.

15 Alkyl kann im allgemeinen einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten. Beispielsweise seien die folgenden Alkylreste genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl und Isobutyl.

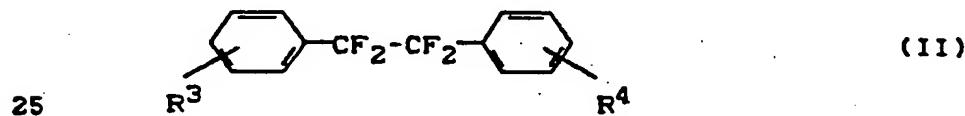
20 Niederalkyl kann einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen bedeuten. Beispielsweise seien die folgenden Niederalkylreste genannt: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl und Isohexyl.

25 30 Z ist im allgemeinen eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, die durch gegebenenfalls 1 bis 4 Methacrylat- oder Acrylatreste substituiert ist. Beispielsweise seien die folgenden Kohlenwasserstoffketten genannt: Ethylen, Propylen, 2-(Meth)acryloyloxy-1,3-propylen, 3-(Meth)acryloyloxy-1,2-propylen, 2-(Meth)acryloyloxymethyl-2-ethyl-1,3-propylen und 2,2-Bis(meth)acryloyloxymethyl-1,3-propylen.

5 Die neuen (Meth)-Acrylsäureester sind farblos, schwerflüchtig und ergeben nach Polymerisation transparente Kunststoffe.

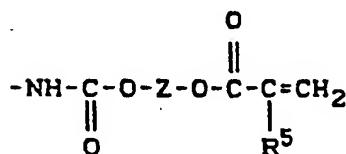
10 Sie lassen sich besonders gut in Abdichtungsmitteln, Klebstoffen und vorzugsweise Dentalmaterialien, wie Zahnfüllmassen und Beschichtungsmitteln, verwenden. Die so erhaltenen Materialien zeichnen sich durch eine überraschend große Widerstandsfähigkeit gegenüber physikalischer und chemischer Beanspruchung aus. In besonderem Maße sind Härte und Bruchfestigkeit gegenüber üblichen, 15 zu diesem Zweck eingesetzten Materialien, verbessert. Besonders hervorzuheben sind die günstigen Oberflächeneigenschaften und geringe Wasseraufnahme der mit den neuen (Meth)-Acrylsäureestern erhaltenen Polymerivate.

20 Bevorzugte (Meth)-Acrylsäureester sind Verbindungen der Formel



in der

30 R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen der Reste



stehen,

wobei

5

R⁵ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und

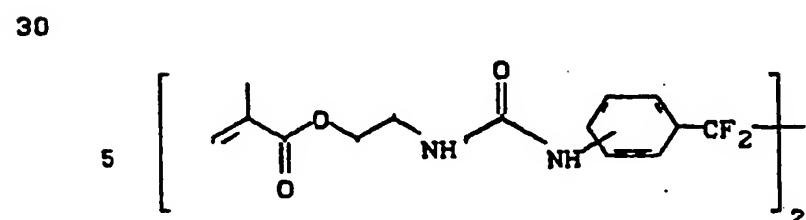
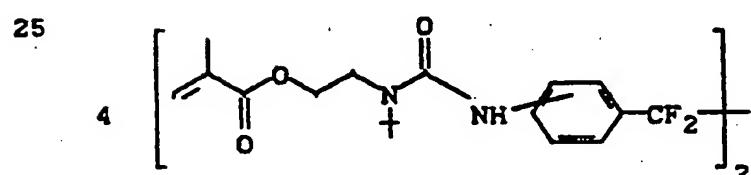
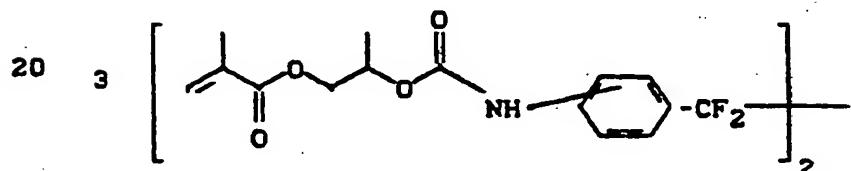
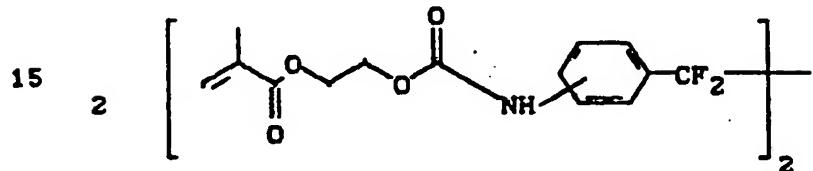
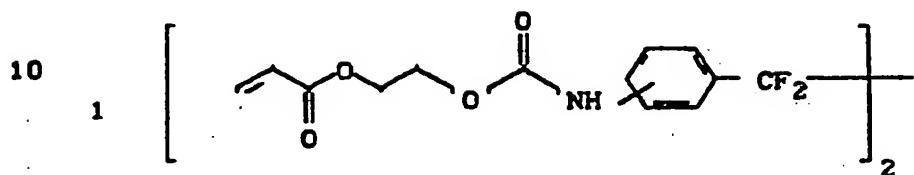
10 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist.

15 Die Substituenten R³ und R⁴ stehen vorzugsweise in 3,3'-oder 3,4'- oder 4,4'-Stellung im 1,2-Diphenyl-tetrafluorethan stehen. Besonders günstige mechanische Werte und niedrige Monomerviskositäten werden erhalten, wenn Gemische von Stellungsisomeren eingesetzt werden. Am besten eignen sich Gemische mit überwiegendem Anteil an
20 3,3'- oder 3,4'-Isomeren.

25 Bei den Substituenten R³ und R⁴ handelt es sich um Methacrylat-Gruppen enthaltende Alkyloxycarbonylaminoreste, die man z.B. durch Umsetzung entsprechender Isocyanatgruppen mit Methacrylat-Gruppen enthaltenden Hydroxylverbindungen erhalten kann. Bevorzugt sind z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylate, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Propantrioldi(meth)-acrylate sowie Pentaerythrittri(meth)acrylat, Dipentaerythritpenta(meth)acrylat. Auch Hydroxyverbindungen, die sowohl Acrylat- als auch Methacrylatgruppen enthalten, sind gut geeignet. Besonders bevorzugte Hydroxylverbindungen sind 2-Hydroxypropylmethacrylat und Propantrioldimethacrylat (Gemisch von 1,2- und 1,3-Dimethacrylat) und
30 35 Hydroxy-methacryloyloxy-acryloyloxypropan (Gemisch von 1,2- und 1,3-Diester).

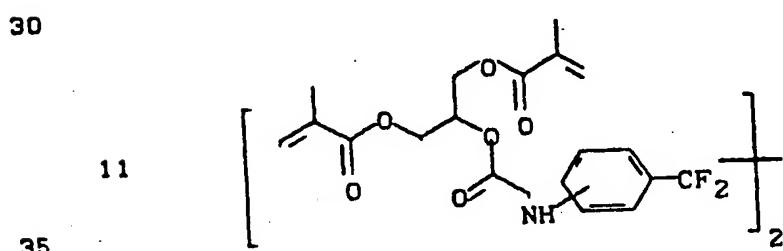
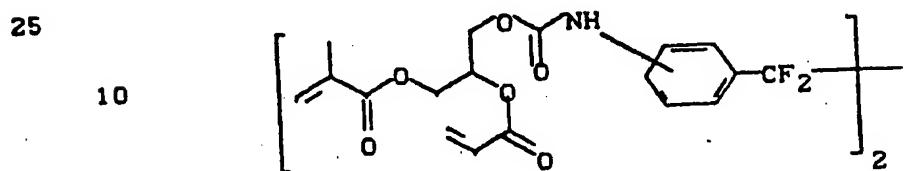
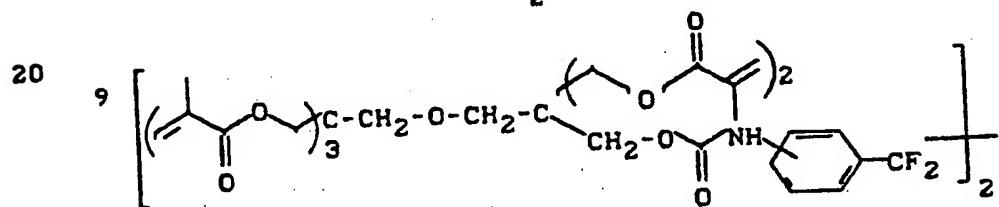
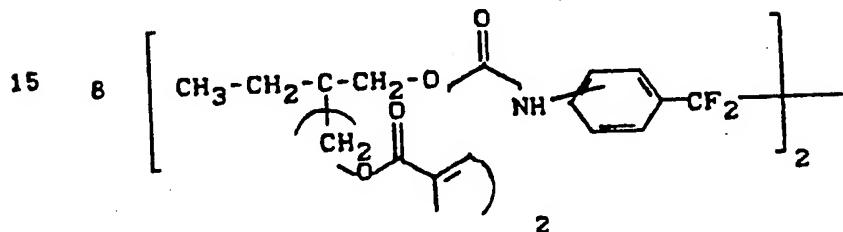
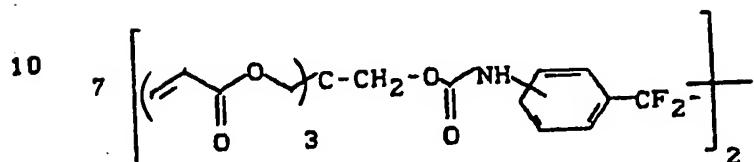
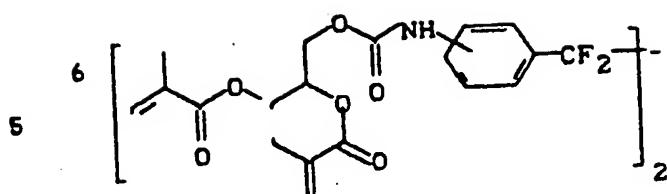
5 Beispielsweise seien die folgenden (Meth)-Acrylsäureester
genannt:

Tabelle 1



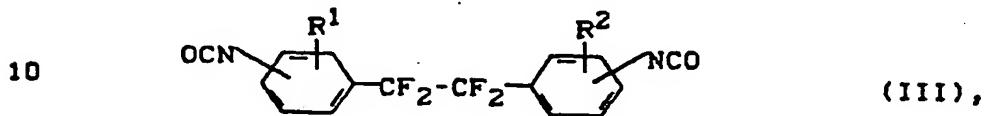
35

Le A 23 583



35

Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung der erfundenen (Meth)-Acrylsäureester gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein 1,2-Bis-(isocyanatophenyl)-tetrafluorethan der Formel



in der
15 R¹ und R² die obengenannte Bedeutung haben,

mit (Meth)-Acrylsäure-Derivaten der Formel



in denen
25 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist,

30 R⁵ Wasserstoff oder Methyl und
R⁶ Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten,

35 in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators im Temperaturbereich von 20 bis 100°C umgesetzt.

Die Herstellung der Isocyanatverbindungen der Formel III
5 kann beispielsweise gemäß Houben-Weyl, Methoden der Orga-
nischen Chemie Band VIII, S. 119 ff (G. Thieme Verlag,
Stuttgart, 1952) durch Umsetzung der entsprechenden
Diaminoverbindungen mit Phosgen durchgeführt werden (siehe
auch: Zh. Obshch. Khim. 32 (9), 3035-3039 (1962), und
10 35 (9), 1612-1620 (1965) und RA 168274 (1963)).

Die Umsetzung der Diisocyanate gemäß Formel III zu den er-
findungsgemäßen (Meth)acrylsäureestern erfolgt vorzugs-
weise unter Wasserausschluß in einem inerten Lösungsmit-
tel. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind: Chloro-
form, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylenchlorid, Toluol,
15 Acetonitril und Frigene. Bevorzugte Lösungsmittel sind
Chloroform, Tetrahydrofuran, Frigen 113 und Acetonitril.

20 Die Umsetzung wird im allgemeinen im Temperaturbereich von
20 bis 100°C, vorzugsweise 30 bis 70°C durchgeführt.

Zur Beschleunigung der Umsetzung werden vorzugsweise zinn-
haltige Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat oder Zinn-
25 (II)octoat verwendet. Andere geeignete Katalysatoren sind
Verbindungen mit tert. Aminogruppen und Titanverbindungen.
Im allgemeinen wird der Katalysator in einer Menge von
0,01 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%,
bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanden, eingesetzt.

30 Das erfundungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen vor-
teilhaft in Gegenwart von 0,01 bis 0,2 Gew.% eines
Polymerisations Inhibitors, bezogen auf die Gesamtmenge
der Reaktanden, unter Normaldruck durchgeführt. Es ist aber auch
35

5 möglich, das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Unter- oder Überdruck durchzuführen. Ein geeigneter Inhibitor ist zum Beispiel 2,6-Di-tert.Butyl-4-methylphenol. Geeignet ist auch Luft, die in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird. Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise
10 wie folgt durchgeführt werden:

Die Reaktanden werden in dem Lösungsmittel gelöst und unter Röhren mit dem Katalysator versetzt. Der zeitliche Verlauf der Umsetzung kann beispielsweise durch Messung
15 der IR-Spektren verfolgt werden. Nach vollständiger Umsetzung der Isocyanatgruppen werden die Reaktionsprodukte durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Eine vorherige Reinigung mit Hilfe von Adsorbentien, beispielsweise Aktivkohle, Bleicherde, Kieselgel oder Aluminiumoxid ist
20 möglich.

Für die Anwendung als Monomere für polymere Zahnpulpausfüllmassen oder Beschichtungsmittel (Zahnlacke) im Dentalbereich können die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester der Formel I mit an sich bekannten Monomeren gemischt werden, um beispielsweise die Viskosität dem Verwendungszweck anzupassen. Viskositäten im Bereich von 60 bis 10000 mPas sind dabei bevorzugt. Dies ist dadurch erreichbar, daß man den erfindungsgemäßen Monomeren gegebenenfalls ein Comonomer
25 niedrigerer Viskosität als Reaktivverdünner zumischt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden in der Mischung mit Comonomeren mit einem Anteil von ca. 30 bis ca. 90 Gew.-% eingesetzt, wobei ein Anteil von 50 bis 90 Gew.-%
30 besonders bevorzugt ist.
35

5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es ebenfalls bevorzugt, Mischungen verschiedener erfindungsgemäßer (Meth)-Acrylsäureester einzusetzen.

Es ist auch möglich, Monomermischungen einzusetzen, die mehrere Comonomere als Reaktivverdünner enthalten.

10

Beispielsweise seien die folgenden Comonomere genannt:

15 Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, 2,2-Bis[p-(2'-hydroxy-3'-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propan, 2,2-Bis[p-(2'-methacryloyloxyethoxy)phenyl]propan, Trimethylolpropan-tri(meth)-acrylat, Bis-(Meth)acryloyloxyethoxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decane (gemäß DE-OS
20 2931925 und 2931926) usw.

Insbesondere werden Comonomere bevorzugt, die bei 13 mbar einen Siedepunkt über 100°C besitzen.

25 Die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester lassen sich, gegebenenfalls in Mischung mit dem genannten Monomeren, mit an sich bekannten Methoden zu vernetzten Polymerisaten aushärteten (G. M. Brauer, H. Argentar, Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 212, S 359-371 (1983)). Für die sogenannte
30 Redoxpolymerisation ist ein System aus einer peroxidischen Verbindung und einem Reduktionsmittel, beispielsweise auf Basis tertiärer aromatischer Amine, geeignet. Beispiele für Peroxide sind:
35 Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid und Di-4-Chlorbenzoylperoxid.

5 Als tertiäre aromatische Amine seien beispielsweise
N,N-Dimethyl-p-toluidin, Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin,
Bis(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethylanilin und das in der
DE-PS 2759239 beschriebene N-Methyl-N-(2-methyl-
carbamoyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin genannt.

10 Die Konzentrationen des Peroxids bzw. des Amins werden
vorteilhaft so gewählt, daß sie 0,1 bis 5 Gew.-%, bevor-
zugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung
betragen. Die Peroxid- bzw. aminhaltige Monomermischungen
werden bis zur Anwendung getrennt gelagert.

15 Die erfindungsgemäßen Monomeren können auch durch Bestrah-
lung mit UV-Licht oder sichtbarem Licht (beispielsweise
im Wellenlängenbereich von 230 bis 650 nm) zur Polymeri-
sation gebracht werden. Als Initiatoren für die fotoiniti-
ierte Polymerisation eignen sich beispielsweise Benzil,
Benzildimethylketal, Benzoinmonoalkylether, Benzophenon,
p-Methoxybenzophenon, Fluoren, Thioxanthon, Phenan-
threnchinon und 2,3-Bornandion (Campherchinon), gegebenen-
falls in Gegenwart von synergistisch wirkenden Fotoaktivati-
20 toren, wie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethanol-
amin, 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäurebisallylamid.
Die Durchführung des Photopolymerisationsverfahrens ist
beispielsweise in der DE-PS 3135115 beschrieben.

25 30 Neben den oben beschriebenen Initiatoren können den erfin-
dungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureestern an sich für diesen
Einsatz zweck bekannte Lichtschutzmittel und Polymerisa-
tions-Inhibitoren zugesetzt werden.

35

Le A 23 583

Das Lichtschutzmittel und der Polymerisations-Inhibitor
5 werden jeweils im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis
0,50 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Monomer-
mischung eingesetzt. Die Monomermischungen können ohne
Zusatz von Füllstoffen als Beschichtungsmittel (Zahn-
lacke) eingesetzt werden.

Bei der Verwendung als Zahnfüllmassen setzt man den erhal-
tenen Monomermischungen im allgemeinen Füllstoffe zu. Um
einen hohen Füllgrad erreichen zu können, sind Monomer-
mischungen, die eine Viskosität im Bereich von 60 bis
15 10000 mPas besitzen, besonders vorteilhaft. Den die erfin-
dungsgemäßen Verbindungen der Formel I enthaltenden Mono-
mermischungen können vorzugsweise anorganische Füllstoffe
zugemischt werden. Beispielsweise seien Bergkristall,
Quarzit, Kristobalit, Quarzglas, hochdisperse Kieselsäure,
20 Aluminiumoxid und Glaskeramiken, beispielsweise Lanthan
und Zirkon enthaltende Glaskeramiken (DE-OS 23 47 591)
genannt.

Die anorganischen Füllstoffe werden zur Verbesserung des
25 Verbundes zur Polymermatrix des Polymethacrylates vorzugs-
weise mit einem Haftvermittler vorbehandelt. Die Haftver-
mittlung kann beispielsweise durch eine Behandlung mit
Organosiliciumverbindungen erreicht werden (E.P. Pluedde-
mann, Progress in Organic coatings, 11, 297 bis 308
30 (1983)). Bevorzugt wird 3-Methacryloyloxypropyl-trimeth-
oxysilan eingesetzt.

Die Füllstoffe für die erfindungsgemäßen Zahnfüllmassen
5 weisen im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser
von 0,01 bis 100 μm , vorzugsweise von 0,05 bis 50 μm auf,
besonders bevorzugt 0,05 bis 5 μm . Es kann auch vorteil-
haft sein, mehrere Füllstoffe nebeneinander einzusetzen,
die einen voneinander verschiedenen Teilchendurchmesser
10 besitzen.

Der Füllstoffanteil in den Zahnfüllmassen beträgt im all-
gemeinen 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-%.

15 Für die Herstellung der Zahnfüllmassen werden die Kompo-
nenten unter Verwendung handelsüblicher Knetmaschinen ver-
arbeitet.

20 Der Anteil der erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester
in den Füllmassen beträgt im allgemeinen 5 bis 85
Gew.-%, bezogen auf die Füllmasse.

25

30

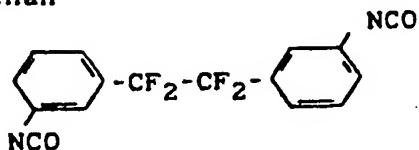
35

Beispiel 1

5

Herstellung von 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan

10



20

In 2,3 l Chlorbenzol werden bei ca. 0°C 621 g Phosgen einkondensiert. Bei einer Temperatur von -10°C bis +10°C werden 353 g 1,2-Bis(3-aminophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan, gelöst in 1,2 l Chlorbenzol, langsam zugegeben.

15

Der Ansatz wird im Verlauf von vier Stunden bis 120°C hochgeheizt. Ab etwa 80°C wird weiter gasförmiges Phosgen eingeleitet. Bei 100 bis 110°C wird die Lösung klar. Man leitet bei 120°C noch 90 Minuten lang Phosgen durch die Lösung. Anschließend wird mit CO₂ das noch gelöste Phosgen ausgeblasen und dann der Ansatz durch Destillation aufgearbeitet. Man erhält 355 g 1,2-Bis-(3-Isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan Kp:145 bis 150°C/0,1 mbar, Fp: 139 bis 140°C (Reinheit lt. GC 97%).

25

Setzt man zur Phosgenierung ein ungereinigtes Diamin ein, wie man es durch Hydrierung der entsprechenden nicht umkristallisierten Dinitroverbindung erhält, so bekommt man nach dem gleichen Verfahren der Basenphosgenierung wie oben das Diisocyanat mit einem Gehalt an von ca. 80 %. Fp: 128 bis 135°C.

30

Ein Diisocyanatgemisch des 1,2-Diphenyl-1,1,2,2-tetrafluorethans mit einem Gehalt von nur ca. 45 % reinem 3,3'-Diisocyanat erhält man dann, wenn man aus dem Gemisch der entsprechenden Dinitroverbindungen die reine

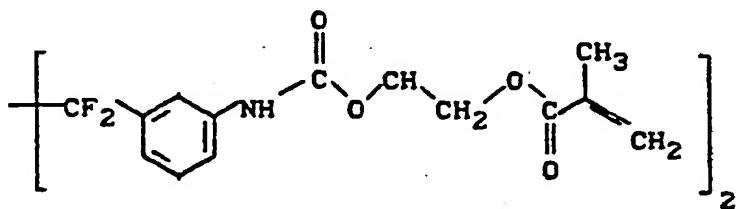
5 3,4-Verbindung durch Umkristallisieren aus Toluol ab-
trennt und die so erhaltenen Mutterlaugen aufarbeitet,
hydriert und wie oben beschrieben phosgeniert.

10 Der Schmelzbereich des destillierten Diisocyanatgemisches
ist bei 117 bis 127°C.

Beispiel 2 (3,3'-Isomer der Verbindung 2 aus Tabelle 1)

Herstellung von

15



20

16,8 g (50 mmol) 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-te-
trafluorethan aus Beispiel 1 werden in 100 ml Acetonitril
suspendiert. 50 mg Dibutylzinnndilaurat werden zugegeben.
Nach Erwärmen auf 50°C werden 13 g (100 mmol) 2-Hydroxy-
ethyl-methacrylat zugetropft. Zur Stabilisierung wird
25 Luft durch das Reaktionsgemisch geleitet. Der Reaktions-
verlauf wird IR-spektroskopisch bis zum Verschwinden der
Absorptionsbande der Isocyanatgruppe verfolgt. Die Re-
aktionszeit beträgt etwa 36 Stunden, kann aber durch Er-
höhung der Temperatur bzw. Verwendung von Zinn-(II)-octo-
30 at noch verkürzt werden.

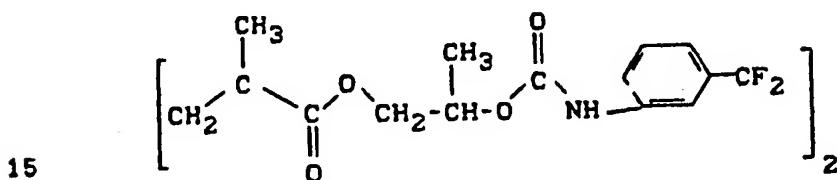
Zur Auferarbeitung wird ein Teil des Lösungsmittels im
Vakuum entfernt und die Suspension abfiltriert.

35

Der zurückbleibende Feststoff (17,5 g; 58,7 %) besitzt
5 aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Daten die erwartete Struktur.
Schmelzpunkt: 160°C.

Beispiel 3 3,3'-Isomer der Verbindung 3 aus Tabelle 1

10 Herstellung von



100,8 g (0,3 mol) 1,2-Bis-(3-isocyanostophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan werden in 500 ml Chloroform suspendiert.
1 g Dibutylzinndilsaurat und 80 mg 2,5-Di-tert.-butyl-4-
20 methylphenol werden zugesetzt. Der auf 50°C bis 60°C erwärmten Lösung werden 86,4 g (0,6 mol) 2-Hydroxypropyl-methacrylat tropfenweise hinzugefügt. Nach beendeter Reaktion liegt eine klare Lösung vor, die leicht gelb gefärbt ist. Man verröhrt mit Aktivkohle und filtriert
25 diese über Celite ab. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Produkt liegt als farblose viskose Flüssigkeit vor.

Die oben angegebene Struktur wird aufgrund der IR- und
30 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigt.
Die Molmasse wurde osmometrisch mit 625 ermittelt (ber. 624).

5 Beispiel 4 (Verbindung 3 aus Tabelle 1)

Geht man von einem Gemisch von 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan und 1,2-Bis-(4-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan aus, entsteht in analoger
10 Weise zu Beispiel 3 das meta/para-Isomerengemisch.

Beispiel 5 (Gemisch der isomeren Verbindungen 6 und 11 aus Tabelle 1)

15 Umsetzung von 1,2-Bis-(Isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan mit Bis-(methacryloxy)-hydroxypropan (Isomerengemisch).

20 67,2 g (200 mMol) eines Isomerengemisches von Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan und Bis-(4-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan werden in 200 ml Chloroform suspendiert und 0,4 g Dibutylzinndilaurat sowie 0,063 g 2,5-Di-tert.-butyl-4-methylphenol zugegeben. Die Mischung wird auf 50°C erwärmt. Bei dieser Temperatur
25 werden 91,2 g (400 mMol) Bis-(methacryloxy)-hydroxy-propan zugetropft.

Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden ist die Umsetzung beendet. Die Reaktionsmischung wird wie in Beispiel 3
30 aufgearbeitet. Das Produkt ist eine farblose viskose Flüssigkeit.

Molmasse (Osmometr.) 787.

35

Le A 23 583

5 Anwendungsbeispiele:**Beispiel 6****Herstellung von Beschichtungs-Lösungen**

10

a) redoxhärtendes System

In einer Lösung aus des in Beispiel 3 genannten Monomers (70 T.) und Triethylenglycoldimethacrylat (30 T.) werden 15 1,94 Gew.-% Di-Benzoylperoxid gelöst (entsprechend 0,008 Mol Peroxid pro 100 g Monomermischung).

In einer zweiten, kein Peroxid enthaltenden, sonst aber gleich zusammengesetzten Mischung werden 2 Gew.-% 20 N-Methyl- N-(2Methylcarbamoyloxy-propyl)-3,5-dimethyl-anilin (DE-PS 2759239) gelöst.

Eine Mischung aus gleichen Teilen der beiden zuvor beschriebenen Lösungen härtet in 2 bis 3 Minuten aus.

25

Die mechanischen Eigenschaften verschiedener Monomere sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

b) lichthärtendes System

30

In einer Monomermischung der unter a) beschriebenen Zusammensetzung (ohne Peroxid) werden 0,5 Gew.-% 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfinsäure-bis-allylamid, 0,125 Gew.-% Benzildimethylketal, 0,2 Gew.-% Bicyclo[2,2,1]-1,7,7-35 trimethyl-heptan- 2,3-dion (2,3-Bornandion) gelöst.

5 Beim Belichten mit einer Dentallampe härtet die Flüssigkeit aus (Belichtungszeit 40 Sekunden).

Beispiel 7

10 Beispiel 6 wird unter Verwendung des Monomers aus Beispiel 5 wiederholt, wobei jedoch 32,8 Gewichtsteile Triethylen-glykoldimethacrylat verwendet werden.

Beispiel 8

15 Prüfung der Beschichtungslösungen aus den Beispielen 6 und 7

a) Wallace-Härteprüfung

20 Probenherstellung für redoxhärtende Beschichtungslösung:

Die beiden in Beispiel 6a) beschriebenen jeweils Amin oder Peroxid enthaltenden Lösungen werden im Gewichtsverhältnis 1:1 30 Sekunden lang gemischt und in eine Ringform gegossen, die mit einer Metallplatte (mit Polyamidfolie überzogen) abgedeckt wird. Nach der Aushärtung der Probe wird eine zweite, mit Polyamidfolie bedeckte Metallplatte aufgelegt. Die Metallplatten werden mit Hilfe einer Zwinge zusammengepreßt. Die Form wird 135 Minuten in ein Wasserbad von 37°C gegeben. Danach werden die Probekörper entnommen und beidseitig mit Siliciumcarbidpapier (1000) beschliffen.

35

5 Probenherstellung für lichthärtende Beschichtungslösung:

Die in Beispiel 6b) beschriebene Lösung wird in eine mit einer Polyamidfolie abgedeckte Ringform gegossen und nach Auflegen einer zweiten Folie durch Bestrahlen (beidseitig 10 60 Sekunden) mit einer Dentallampe ausgehärtet. Danach wird wie beim redoxgehärteten Probekörper verfahren.

Die Messung der Wallace-Eindringtiefe erfolgt im Zeitraum von 15 bis 45 Minuten nach Aushärtung der Proben. Eine 15 Vickerspyramide wird dabei 15 Sekunden lang unter einer Vorlast von 1 g und dann 60 Sekunden lang unter einer Hauptlast von 100 g aufgedrückt.

Eine Eindringtiefe des Diamanten unter Einwirkung der 20 Hauptlast wird als Wallace-Eindringtiefe (H_w 100/60) in μm registriert. Es werden für die Beurteilung einer Probe jeweils 5 Messungen herangezogen.

b) Prüfung der mechanischen Eigenschaften

25 Das Bechichtungsmittel aus Beispiel 6 wurde gemäß der DIN 13922 der Prüfung von Biegefestigkeit und Biegemodul unterzogen.

30 Beispiel 9

Beispiel 8 wurde unter Verwendung des Bechichtungsmittels aus Beispiel 7 wiederholt.

Die Meßergebnisse aus Beispiel 8 und Beispiel 9 sind in 35 Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2 Prüfung der Beschichtungslösungen aus den Beispielen 6 und 7
(wenn nicht anders vermerkt, entspricht die Polymerisations-Aktivierung der von Beispiel
6 und 7)

Zusammensetzung des Beschichtungsmittels (Gewichtsteile)	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegemodul [N/mm ²]	Wallace-Eindringtiefe [mm]
A) Monomer aus Beispiel 3			
70 T. TEGDMA*	5982	-	0,0161 + 0,0003
30 T. TEGDMA*	95,3	100,0	0,0140 + 0,0007
redoxhärtend	1,7 % Amin		
B) Monomer aus Beispiel 5			
67,2 T. Bis-GMA	1195	100,0	0,0156 + 0,0017
32,8 T. TEGDMA*	90,4	2115	0,0149 + 0,0011
redoxhärtend			
C) Bis-GMA (Vergleich)			
67,2 T. Bis-GMA	71,2	100,0	0,0152 + 0,0018
32,8 T. TEGDMA*			
redoxhärtend			

* TEGDMA = Triethylenglycoldimethacrylat

Bis-GMA = Bisphenol A-diglycidylmethacrylat

(=2,2-Bis[p-(2'-hydroxy-3'-methacryloyloxy)-propoxyphenyl]propan

0201778

5

Beispiel 10

Herstellung einer redoxhärtenden Zahnfüllmasse.

10 Aminpaste: In einer Mischung von 70 Gewichtsteilen der erfindungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 3 und 30 Gewichtsteilen Triethylenglycoldimethacrylat werden 2,0 Gew.-% N-Methyl-N-(2-Methylcarbamoyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin gelöst. 5 g dieser Lösung werden mit 15 g einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 4 μm , die mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan silanisiert wurden, zu einer Paste verarbeitet.

20

Peroxid-
paste:

25

30

In einer Mischung von 70 Gewichtsteilen der erfindungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 3 und 30 Gewichtsteilen Triethylenglycoldimethacrylat werden 1,94 Gew.-% Dibenzoylperoxid gelöst. 5 g dieser Lösung werden mit 15 g einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 4 μm , die mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan silanisiert wurden, zu einer Paste verarbeitet.

Eine Mischung von gleichen Teilen Aminpaste und Peroxid-paste härtet innerhalb von 2 bis 3 Minuten aus.

5 Beispiel 11

Herstellung eines lichthärtenden Zahnfüllungsmaterials

In einer Mischung aus 70 Gewichtsteilen Monomer aus Beispiel 3 und 30 Gewichtsteilen Triethylenglycoldimethacrylat werden 0,2 Gew.-% 2,3-Bornandion, 0,125 Gew.-% Benzildimethylketal und 0,5 Gew.-% 4-N,N-Dimethylamino-benzolsulfonsäure-bis-allylamid gelöst.

15 5 g dieser Lösung werden mit 15 g des in Beispiel 9 beschriebenen Füllstoffs zu einer Paste verarbeitet (75 % Füllstoffgehalt).

Die Aushärtung erfolgt durch Belichtung mit einer Dentallampe der Fa. Kulzer. Bei einer Belichtungszeit von 20 40 Sekunden beträgt die Aushärtungstiefe 6 mm.

Beispiel 12

25 Beispiel 10 wird unter Verwendung des Monomers aus Beispiel 5 wiederholt wobei jedoch 32,8 Gewichtsteile Triethylenglycoldimethacrylat verwendet werden.

Beispiel 13

30

Prüfung der Dentalmassen aus Beispiel 10 und 11

Die Prüfung von Biegefestigkeit und Biegemodul wird gemäß der DIN 13922 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 35 3 zusammengefaßt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Tabelle 3 Mechanische Eigenschaften von Dentalmassen
(Lichtaktivierung gemäß Beispiel 10 und 11)

Monomerzusammensetzung	Füllstoffgehalt	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegemodul [N/mm ²]
70 T. Monomer aus Beispiel 3			
30 T. TEGDMA*	75 % Glaskeramik	143.5	12890
67.2 T. Monomer aus Beispiel 5			
32.8 T. TEGDMA*	75 % Glaskeramik	128.7	13250

* TEGDMA = Triethylenglycoldimethacrylat

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5

Beispiel 14

Messung von Festkörperoberflächenspannungen

10 An durch lichtinduzierte Polymerisation ausgehärteten
Beschichtungsmitteln der Beispiele 6 und 7 wurden
Messungen der Oberflächenspannung durchgeführt. Mittels
eines Video- Systems wurde das dynamische Benetzungsver-
halten von Flüssigkeiten auf den Festkörperoberflächen be-
15 stimmt. Die Oberflächenspannungen wurden aus den Anfangs-
randwinkeln von 5 Prüfflüssigkeiten berechnet. Die Er-
gebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

20

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Tabelle 4

Messung der Festkörperoberflächen Spannungen

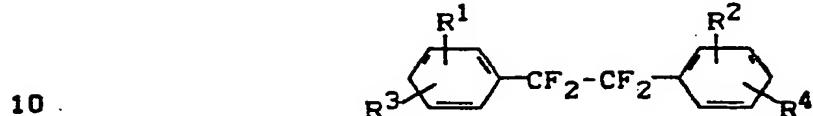
Monomer aus Beispiel	Verhältnis Monomer zu TEGDMA*)	Gesamt [mN/m]	unpolarer Anteil [mN/m]	polarer Anteil [mN/m]	polarer Anteil [%]
3	60/40	39,7	30,2	9,5	23,9
3	77/23	39,6	33,8	5,8	14,6
5	67,2/32,8	40,7	35,2	5,5	13,5
Vergleich (Bis-GMA)	67,2/32,8	42,2	28,7	13,5	32,0

*) TEGDMA = Triethylenglycoldimethacrylat

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5 Patentansprüche

1. (Meth)-Acrylsäureester der Formel



in der

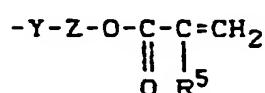
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und

15

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁-bis C₄-Alkylrest bedeuten und

20

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen der Reste



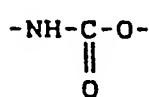
stehen, wobei

25

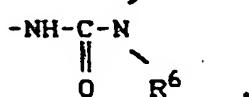
R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe

30



oder



wobei

35

R⁶ für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,
bedeutet,

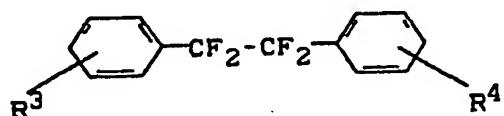
und

5 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-
serstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen
bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken
enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis
4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert
ist.

10

2. (Meth)-Acrylsäureester nach Anspruch 1 der Formel

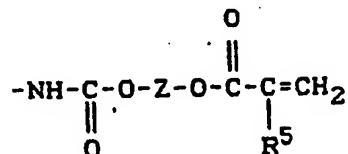
15



in der

20 R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen
der Reste

25



stehen, wobei

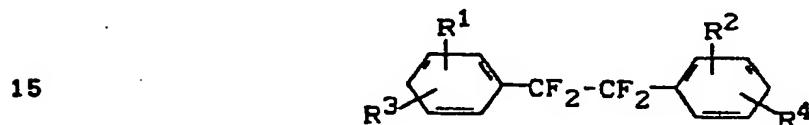
30

R⁵ Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und

35

5 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoffkette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist.

10 3. Verfahren zur Herstellung von (Meth)-Acrylsäureestern der Formel

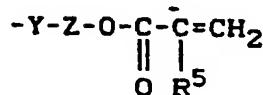


in der

20 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C_1 -bis C_4 -Alkylrest bedeuten und

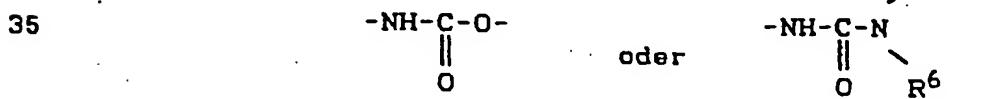
25 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für einen der Reste



30 stehen, wobei

R^5 für Wasserstoff oder Methyl steht,

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



wobei

6

R⁶ für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,
bedeutet,

und

10

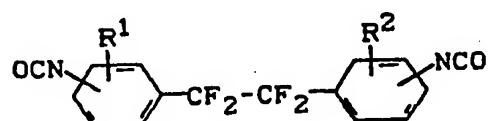
z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-
serstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen
bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken
enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis
4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert

15

ist,

dadurch gekennzeichnet, daß man einen 1,2-Bis-
(isocyanatophenyl)-tetrafluorethan der Formel

20



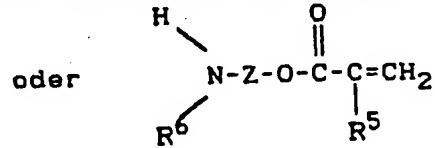
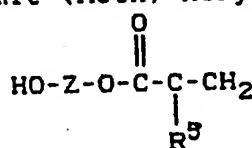
in der

25

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasser-
stoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₄-Al-
kylrest bedeuten,

30

mit (Meth)-Acrylsäure-Derivaten der Formel



in denen

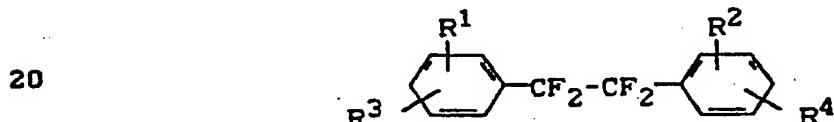
35

5 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoffkette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann, und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist,

10 R⁵ Wasserstoff oder Methyl und
R⁶ Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten,

15 in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators im Temperaturbereich von 20 bis 100°C umgesetzt.

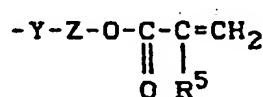
4. Polymerisat aus (Meth)-Acrylsäureester der Formel



in der

25 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und
Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest bedeuten und

30 R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen der Reste



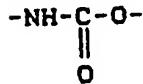
stehen, wobei

35

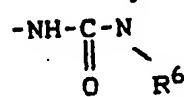
R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

6

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



oder



10

wobei

R⁶ für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,
bedeutet, und

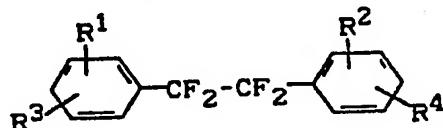
15

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoff-
kette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet,
die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten
kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat-
oder Methacrylatreste substituiert ist.

20

5. Verwendung von (Meth)-Acrylsäureestern der Formel

25



in der

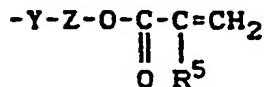
30

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und
Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁-
bis C₄-Alkylrest bedeuten und

35

5

R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen
der Reste



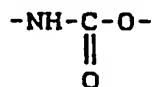
10

stehen, wobei

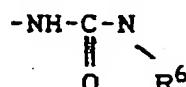
R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

15

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



oder



,

wobei

20

R⁶ für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,
bedeutet,

und

25

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-
serstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen
bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken
enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis
4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert
ist,

30

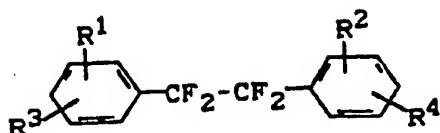
im Dentalbereich.

6. Verwendung von (Meth)-Acrylsäureestern der Formel

35

Le A 23 583

5

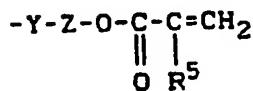


in der

10 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest bedeuten und

15 R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für einen der Reste

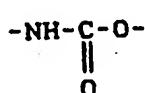


20

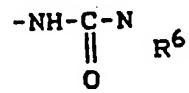
stehen, wobei

R^5 für Wasserstoff oder Methyl steht,

25 Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



oder



wobei

30

R^6 für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,
bedeutet,

und

35

5 Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-
serstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen
bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken
enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis
4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert
ist,

10

bei der Herstellung von Zahnfüllmassen und Zahnb-
eschichtungsmitteln.

15

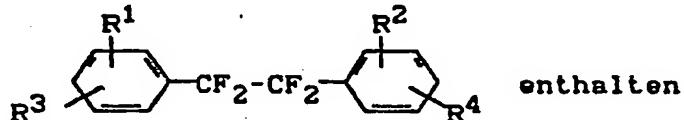
7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die (Meth)-Acrylsäureester in Zahnfüllmassen
eingesetzt werden.

20

8. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die (Meth)-Acrylsäureester in Beschichtungsmitteln
für Zähne eingesetzt werden.

9. Zahnfüllmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie
(Meth)-Acrylsäureester der Formel

25



in der

30

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und

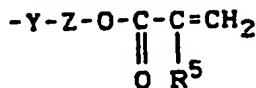
Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C_1 -
bis C_4 -Alkylrest bedeuten und

35

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und für einen
der Reste

0201778

5

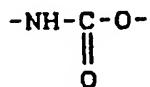


stehen, wobei

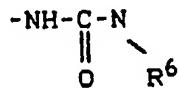
R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

10

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



oder



15

wobei

R⁶ für Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl steht,
bedeutet,

20

und

25

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoff-
kette von 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen bedeutet,
die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten
kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat-
oder Methacrylatreste substituiert ist.

30

35

Le A 23 583

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86105718.0		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)		
D,A	ORGANIC COATINGS AND PLASTICS CHEMISTRY, Band 42, 23.-28. März 1980, Houston, Texas JAMES R. GRIFFITH et al. "The synthesis of fluorinated acrylics via fluoro tertiary alcohols" Seiten 204-207 --	1,3-9	C 07 C 125/073 C 07 C 127/19 C 08 F 20/36 A 61 K 6/08		
D,A	US - A - 4 356 296 (JAMES R. GRIFFITH et al.) * Spalten 3,5,6 * --	1,3-9			
A	US - A - 3 979 426 (ROBERT DEMAJIS-TRE) * Zusammenfassung; Spalten 1-4 * --	1,3,4			
A	US - A - 4 424 395 (ROBERT M. STROM) * Gesamt * --	1,3,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)		
A	US - A - 3 726 886 (JAMES T.K. WOO et al.) * Gesamt * --	1,3,4	C 07 C 125/00 C 07 C 127/00 C 08 F 20/00 C 07 C 69/00		
A	DE - A1 - 3 106 367 (PRONINA, INNA ALEXSEEVNA et al.) * Zusammenfassung * --	1,3			
A	GB - A - 1 321 760 (W.R.GRACE & CO.) * Patentansprüche 1,5 * --	1,3,4			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
WIEN	30-07-1986	HEIN			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
A : technologischer Hintergrund	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	B : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				
P : Zwischenliteratur					
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze					

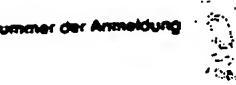


Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0201778

Nummer der Anmeldung



-2-

EP 86105718.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
A	<u>EP - A2 - 0 041 145 (BASF AKTIEN-GESELLSCHAFT)</u> * Patentansprüche 1,6 *	1,3	<small>RECHERCHIERTE BACHGEBiete (Int. Cl. 4)</small>
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	30-07-1986	HEIN	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist D : In der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
		S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	